

CFE 3318 US (2/2)
344549 FEB 01 2002 #8
OTPE JC139
FEB 01 2002
PATENT & TRADEMARK OFFICE

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年11月 9日

出願番号

Application Number:

特願2001-344549

出願人

Applicant(s):

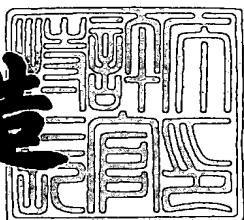
キヤノン株式会社

RECEIVED
FEB 11 2002
TC 2800 MAIL ROOM

2001年12月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3110684

【書類名】 特許願
 【整理番号】 4592005
 【提出日】 平成13年11月 9日
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
 【国際特許分類】 H05B 33/00
 【発明の名称】 金属配位化合物、発光素子及び表示装置
 【請求項の数】 8
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
 内
 【氏名】 滝口 隆雄
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
 内
 【氏名】 坪山 明
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
 内
 【氏名】 岡田 伸二郎
 【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県相模原市南台5-10-19
 【氏名】 野口 幸治
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
 内
 【氏名】 森山 孝志
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
 内

【氏名】 鎌谷 淳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【氏名】 古郡 学

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【電話番号】 03-3758-2111

【代理人】

【識別番号】 100090538

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 恵三

【電話番号】 03-3758-2111

【選任した代理人】

【識別番号】 100096965

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会
社内

【弁理士】

【氏名又は名称】 内尾 裕一

【電話番号】 03-3758-2111

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-362151

【出願日】 平成12年11月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908388

【ブルーフの要否】 要

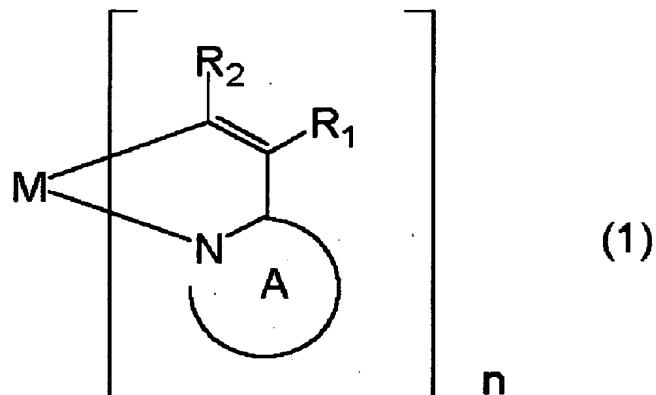
【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属配位化合物、発光素子及び表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される金属配位化合物。

【外1】



式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2または3である。R₁, R₂はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。環AはMに結合した窒素原子を有する環状基であり、置換基〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。〕を有していてもよい。〕

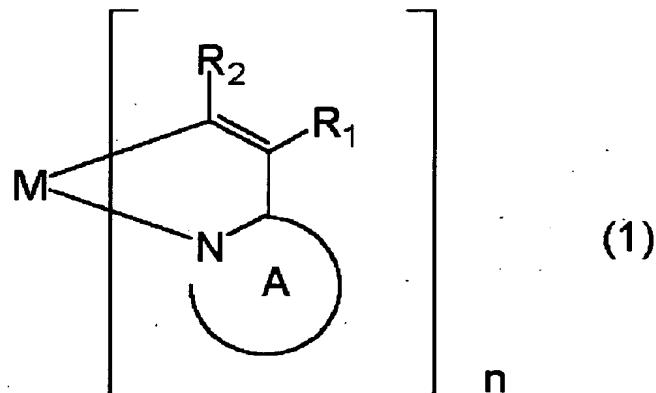
【請求項2】 前記一般式(1)において、環Aが、置換基を有していてもよいピリジン、キノリン、イミダゾール、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、またはベンゾイミダゾールであることを特徴とする請求項1に記載の金属配位化合物。

【請求項3】 前記一般式(1)において、Mがイリジウムであることを特

徴とする請求項1または2いずれかに記載の金属配位化合物。

【請求項4】 基板上に設けられた第一の電極と、前記第一の電極上に下記一般式(1)で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を備え、かつ前記有機化合物層上に第二の電極を有することを特徴とする電気素子。

【外2】



式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2または3である。R1, R2はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。環AはMに結合した窒素原子を有する環状基であり、置換基〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。〕を有していてもよい。〕

【請求項5】 前記一般式(1)において、環Aが、置換基を有していてもよいピリジン、キノリン、イミダゾール、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、またはベンゾイミダゾールであることを特徴とする金属配位化合物を含む有機化合物層を備えたことを特徴とする請求項4に記載の電気素子。

【請求項6】 前記一般式(1)において、Mがイリジウムであることを特

徴とする金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする請求項4または5いずれかに記載の電気素子。

【請求項7】 前記第一と第二の電極間に電圧を印加することにより、前記金属配位化合物を含む有機化合物層が発光することを特徴とする請求項4乃至6いずれかに記載の電気素子。

【請求項8】 請求項7に記載の電気素子と、前記電気素子に電圧印加手段を備えたことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な金属配位化合物に関するものであり、更には前記化合物を用いた電気素子に関するものであり、さらに詳しくは、前記一般式(1)で示される金属配位化合物を発光材料として用いる有機エレクトロルミネッセンス素子(以下有機EL素子と言う)に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図1(a)・(b)に示した[例えばMacromol. Symp. 125, 1~48 (1997) 参照]。

【0003】

図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】

図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が大きなITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50~200nmの膜厚が用いられる。

【0005】

発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、外3に示すAlq3）が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばビフェニルジアミン誘導体（代表例は、外3に示す α -NPD）など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】

以上の構成した素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】

注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12／ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】

さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】

これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を経由した蛍光発光を利用するだけでなく、三重項励起子を経由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら, Applied Physics Letters Vol 74, No 3 p 422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices

based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら, Applied Physics Letters Vol 75, No 1 p 4 (1999)) である。

【0010】

これらの文献では、図1(c)に示す有機層が4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、外3に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

A1q3：アルミーキノリノール錯体

α -NPD: N4, N4'-Di-naphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine

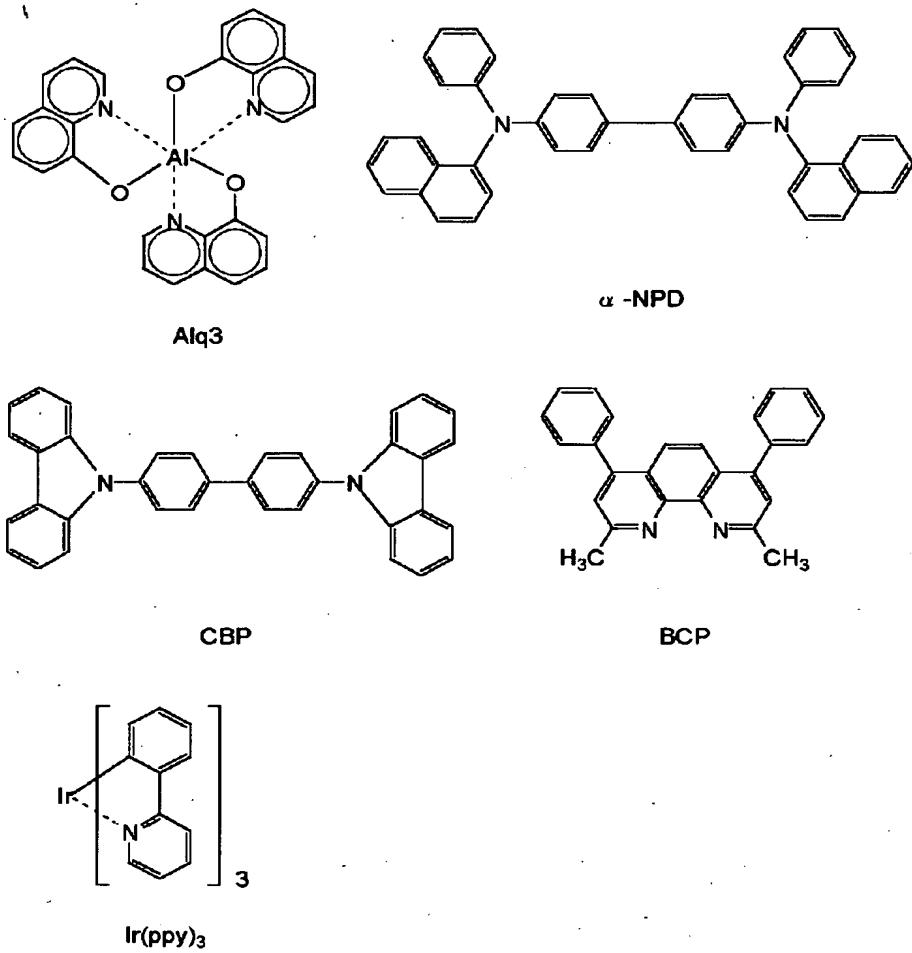
CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

Ir (ppy) 3: イリジウム-フェニルピリミジン錯体

【外3】



【0011】

文献1, 2とも高効率が得られたのは、ホール輸送層13に α -NPD、電子輸送層16にAlq3、励起子拡散防止層17にBCP、発光層12にCBPをホスト材料として、6%程度の濃度で、りん光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)3を混入して構成したものである。

【0012】

りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待できるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しかし、3重項から発生する励起子からのりん光を用

いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

【0013】

他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報（有機EL素子及びその製造方法）、特開平11-256148号公報（発光材料およびこれを用いた有機EL素子）、特開平8-319482号公報（有機エレクトロルミネッセント素子）等がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0015】

いずれにしても、りん光発光素子は、高発光効率が期待される一方で、素子寿命を左右する通電劣化特性の改善がさらに求められている。

【0016】

そこで、本発明は、高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子及び表示装置を提供することを目的とする。

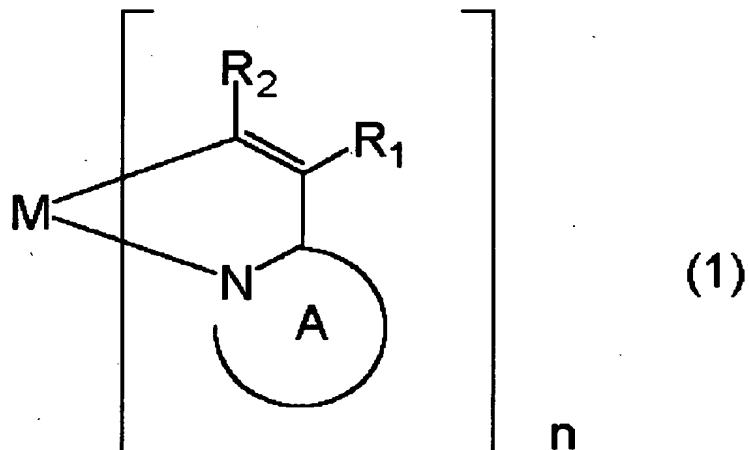
【0017】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の第一は、下記一般式(1)で示される金属配位化合物を提供することを特徴とする。

【0018】

【外4】



【0019】

式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2または3である。R₁, R₂はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。環AはMに結合した窒素原子を有する環状基であり、置換基〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）〕を有してもよい。〕

本発明の金属配位化合物は、前記一般式（1）において、環Aが、置換基を有してもよいピリジン、キノリン、イミダゾール、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、またはベンゾイミダゾールであることが好ましい。

【0020】

また、本発明の第2は、基板上に配置された第一の電極上に、前記金属配位化合物を含む有機化合物層を配置し、さらにこの上に第二の電極を配置したことの特徴とする電気素子を提供することである。さらに前記第一と第二の電極間に電

圧を印加することにより前記有機物層が発光することを特徴とする電気素子を提供することである。

【0021】

更に、本発明は上記電気素子とこれを駆動する駆動手段とを備えたことを特徴とする表示装置を提供することである。

【0022】

【発明の実施の形態】

発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とりん光発光性のゲストからなる場合、3重項励起子からのりん光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内の電子・ホールの輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
5. ゲストの三重項励起子生成
6. ゲストの三重項励起子→基底状態時のりん光発光

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【0023】

EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホスト-ホスト間、あるいはホスト-ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したものと想定される。

【0024】

そこで本発明者らは種々の検討を行い、前記一般式(1)で示される金属配位化合物を発光中心材料に用いた有機エレクトロルミネッセント素子が高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さいことを見出した。

【0025】

前記一般式（1）で示される金属配位化合物のうち、環Aが、置換基を有していてもよいピリジン、キノリン、イミダゾール、ピラゾール、ベンゾチアゾール、またはベンゾオキサゾールである場合が好ましく、置換基を有していてもよいピリジン、キノリンである場合がより好ましい。

【0026】

本発明に用いた金属配位化合物は、りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重項状態のMLCT* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態か $\pi-\pi^*$ 励起状態であると考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときにりん光発光が生じる。

【0027】

本発明の発光材料のりん光収率は、0.15から0.9と高い値が得られ、りん光寿命は1から40μsecと短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下すると言う問題があった。本発明の材料は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつEL素子の発光材料に適した材料である。また、前記一般式（1）で示される金属配位化合物の環状アルケン基と環Aの組み合わせにより発光波長を短波長から長波長まで広い範囲で調節することが期待できる。以上のような観点からも、本発明の金属配位化合物は有機EL素子の発光材料として適している。

【0028】

また、りん光発光材料の場合、発光特性が、その分子環境に強く依存する。蛍光発光素子の場合、発光材料の基本的性質はフォトルミネッセンスで検討されるが、りん光発光の場合は周囲にあるホスト分子の極性の強さ、温度、固体／液体に依存するので、フォトルミネッセンスの結果が、EL素子の発光特性を反映しない場合が多い。フォトルミネッセンスの結果から一部の特性を除いてEL特性を見積ることは一般にできない。

【0029】

さらに、以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、本発明の化合物は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。本発明の特徴である環状アルケン基が導入されたことによる分子間相互作用により、ホスト材料などとの分子間相互作用を制御することができ、熱失活の原因となる励起会合体形成の抑制が可能になったと考えられ、消光過程が減少したりすることにより素子特性が向上したものと考えている。

【0030】

本発明の発光素子は、図1に示す様に、金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0031】

《合成方法の詳細な説明》

以下本発明の金属配位化合物の実施例を用いながら、詳細に説明してゆく。

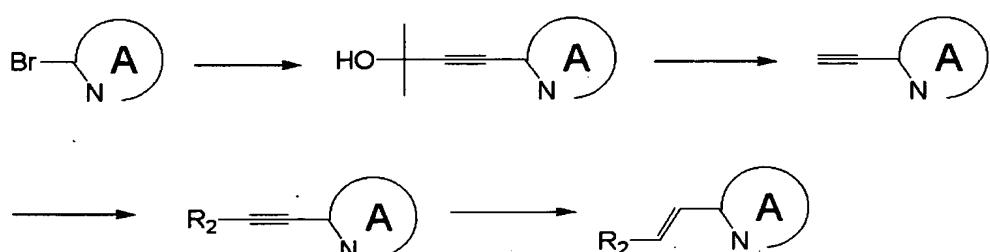
【0032】

本発明で用いられる前記一般式(1)で示される金属配位化合物の合成経路の1例(Yがトリメチレンで環Aが置換ピリジンの場合)をイリジウム配位化合物を例として示す。なおここで説明するのは、以下表1に示した例示化合物(13)に関するものであるが、他の例示化合物に関してもほぼ同様な方法で合成することが可能である。

【0033】

《配位子Lの合成》

【外5】



【0034】

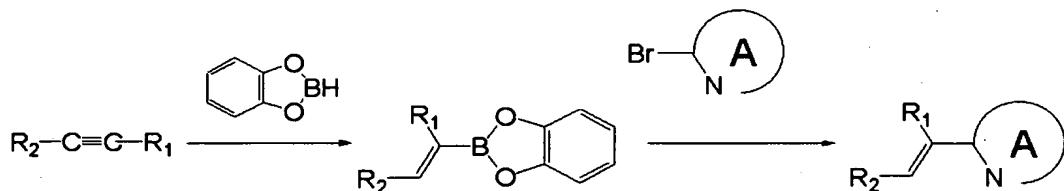
1) Rが水素原子の場合を示す。

【0035】

2) Rが水素原子以外の場合を示す。

【0036】

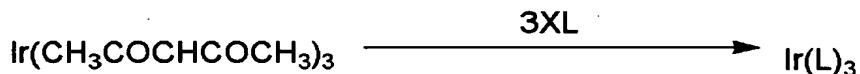
【外6】



【0037】

《イリジウム錯体の合成》

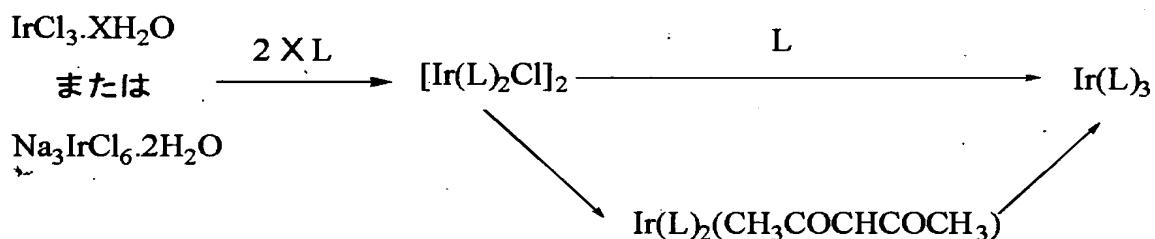
【外7】



【0038】

または

【外8】



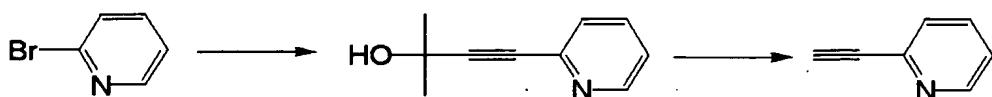
【0039】

《金属配位化合物の合成実施例》

以下本発明の新規化合物である表1中の例示化合物(13)の合成例を示す。

【0040】

【外9】



【0041】

2Lの3つ口フラスコに2-ブロモピリジン105.6g (668mmol), 2-メ

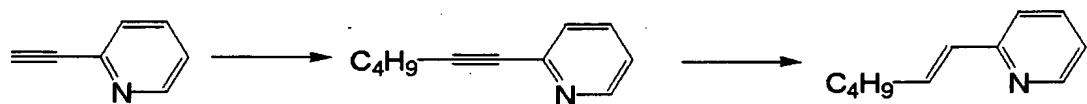
チル-3-ブチン-2-オール61.8g (735mmole), トリフェニルホスフィン2.8g (11mmole), ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド1.46g (2.08mmole), トリエチルアミン620mLを入れ、窒素気流下氷冷攪拌しながらヨウ化銅0.46g (2.42mmole)を加えた。その後、室温で1時間30分攪拌し、さらに5時間30分還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水および酢酸エチルを加えて抽出した。有機層を水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：トルエン／テトラヒドロフラン：10／1）で精製し、2-メチル-2-ヒドロキシ-4-(2-ピリジル)-3-ブチンの液体を86.9g (収率80.6%)を得た。

【0042】

2-メチル-2-ヒドロキシ-4-(2-ピリジル)-3-ブチン86.5g (537mmole), 乾燥トルエン1100mLを2Lの3つ口フラスコに入れ、室温攪拌下60%油性水素化ナトリウム2.14g (53.6mmole)を5回に分けて添加した。その後30分室温で攪拌し、油浴中で徐々に昇温して生成するアセトンを留出させ、2時間後に内温が105°Cに上昇した。反応終了後、反応物を冷却して冷水に注入し、トルエンを加えて抽出した。有機層を水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：ヘキサン／メチルt-ブチルエーテル：5／1）で精製し、2-エチニルピリジンの液体を32.9g (収率59.5%) 得た。

【0043】

【外10】



【0044】

2-エチニルピリジン32.8g (318mmole), 乾燥トテトラヒドロフラン330mLを2Lの3つ口フラスコに入れて窒素気流下氷-食塩浴で冷却し、反応温度を-12~-4°Cに保って1.6M n-ブチルリチウムテトラヒドロフラン溶液239mLを滴下した。その後-12~-10°Cで2時間攪拌し、同じ温度でHMPA115mLを滴下した。滴下終了後、同じ温度で5分間攪拌し、さらに1-ヨードブタン70.3g (382mmole)を滴下した。内温が-11°Cから-3°Cに上昇した。その

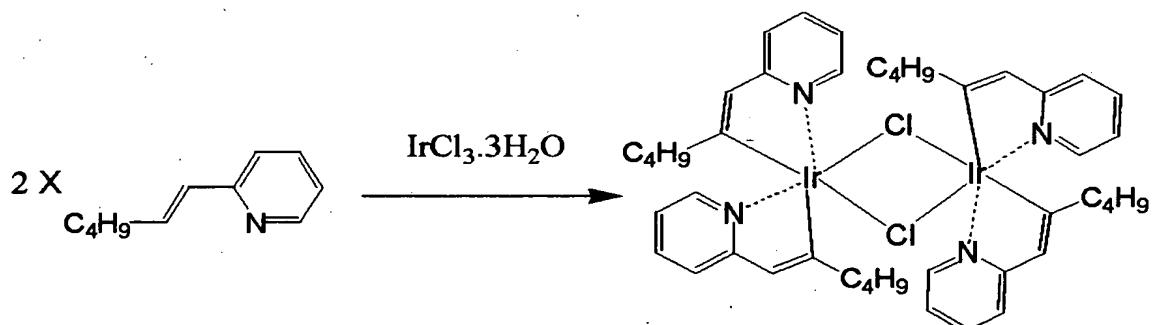
後徐々に昇温し、4時間後に3℃になった。反応物を一晩室温で放置後冰水に注入し、トルエンを加えて抽出した。有機層を水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：トルエン）で精製し、2-(1-ヘキシニル)ピリジンの液体を17.6g（収率34.8%）を得た。

【0045】

水素化リチウムアルミニウム15.1g（398mmole），エーテル320mlを1Lの3つ口フラスコに入れて窒素気流下冰浴で冷却し、反応温度を-11℃付近に保つて2-(1-ヘキシニル)ピリジン15.8g（99.2mmole）をエーテル160mlに溶かして滴下した。滴下終了後、同じ温度で30分間攪拌した。その後徐々に昇温し、5時間還流攪拌した。反応物を冰水に注入し、セライト濾過した。濾液を分液し、有機層を水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：トルエン／テトラヒドロフラン：100／1）で精製し、trans-2-(1-ヘキセニル)ピリジンの液体を4.80g（収率31.4%）を得た。

【0046】

【外11】

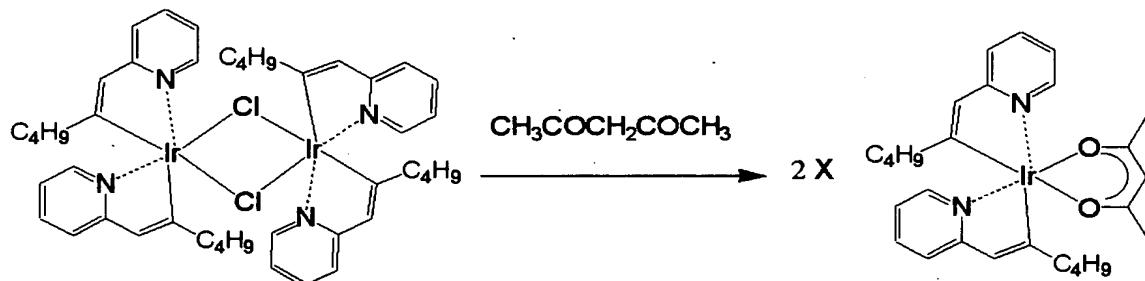


【0047】

200mlの3つ口フラスコに塩化イリジウム(III)0.60g（1.70mmole）、trans-2-(1-ヘキセニル)ピリジン1.23g（7.63mmole）、エトキシエタノール50mlと水20mlを入れ、窒素気流下室温で30分間攪拌し、その後24時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却し、沈殿物を濾取水洗後、エタノールおよびアセトンで順次洗浄した。室温で減圧乾燥し、テトラキス[trans-2-(1-ヘキセニル)ピリジン-C², N]（μ-ジクロロジイリジウム(III)の淡黄色粉末0.53g（収率56.8%）を得た。

【0048】

【外12】

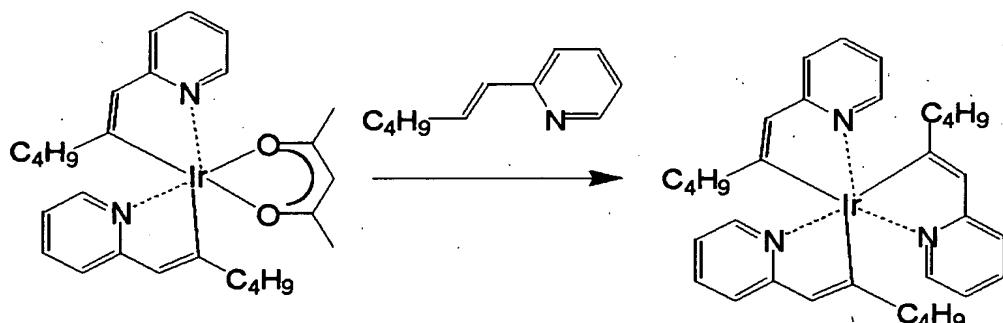


【0049】

100m l の3つ口フラスコにエトキシエタノール50m l、テトラキス[*trans*-2-(1-ヘキセニル)ピリジン- C^2 , N] (μ -ジクロロジイリジウム(III))0.52g (0.47mmole)、アセチルアセトン0.15g (1.50mmole) と炭酸ナトリウム0.71g (6.70mmole)を入れ、窒素気流下室温で攪拌し、その後15時間還流攪拌した。反応物を氷冷し、沈殿物を濾取水洗した。この沈殿物をシリカゲルカラムクロマト (溶離液: クロロホルム/メタノール: 30/1) で精製し、ビス[*trans*-2-(1-ヘキセニル)ピリジン- C^2 , N] (アセチルアセトナト)イリジウム(III)の淡黄色粉末0.22g (収率37.9%)を得た。

【0050】

【外13】



【0051】

100m l の3つ口フラスコに*trans*-2-(1-ヘキセニル)ピリジン0.12g (0.74mmole)、ビス[*trans*-2-(1-ヘキセニル)ピリジン- C^2 , N] (アセチルアセトナト)イリジウム(III)0.21g (0.34mmole) とグリセロール25mlを入れ、窒素気流下180°C付近で8時間加熱攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸170m l

に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100°Cで5時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、トリス[trans-2-(1-ヘキセニル)ピリジン-C², N]イリジウム(III)の淡黄色粉末0.10 g (収率43.3%)を得た。MALDI-TOF MS (マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)によりこの化合物のM⁺である672.9を確認した。

【0052】

《金属配位化合物の特性》

また上記金属配位化合物からの発光が磷光性であることを確認するために、上記実施例で得た化合物をクロロホルムに溶解し、酸素置換した溶液と窒素置換した溶液に光照射して、フォトルミネッセンスを比較した。結果は、酸素置換した溶液はイリジウム錯体に由来する発光がほとんど見られなかったのに対し、窒素置換した溶液はフォトルミネッセンスが確認された。これらの結果より、本発明の金属配位化合物は磷光発光性を有することを確認した。

【0053】

さらに前記金属配位化合物について、以下の方法で発光寿命を調べた。

【0054】

先ず高分子化合物をクロロホルムに溶かし、石英基板上に約0.1 μmの厚みでスピンドルコートした。これを浜松ホトニクス社製の発光寿命測定装置を用い、室温で励起波長337 nmの窒素レーザー光をパルス照射した。励起パルスが終わった後の発光強度の減衰時間を測定した。

【0055】

初期の発光強度をI₀したとき、t時間後の発光強度Iは、発光寿命τを用いて以下の式で定義される。

【0056】

$$I = I_0 \exp(-t/\tau)$$

本高分子化合物5は磷光発光性を示し、その磷光寿命は、10 μsec以下と磷光物質の中では短寿命であった。

【0057】

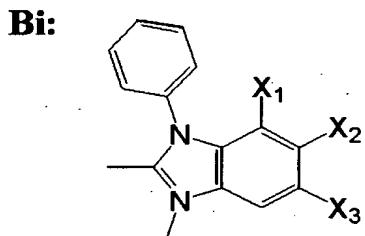
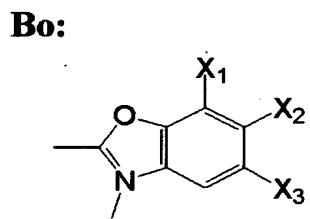
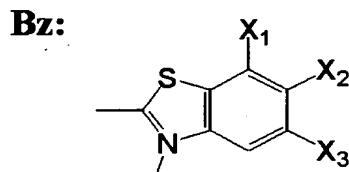
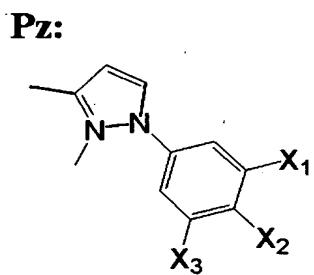
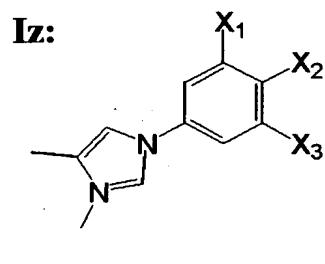
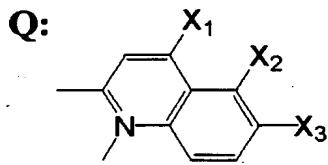
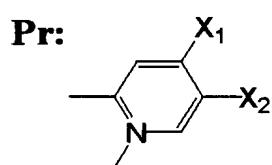
《例示化合物》

さらに先の合成方法と同様な方法によって得られる本発明の他の金属配位化合物の具体例を表1に示す。

但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。表1に使用しているB～G'およびP r～B iは以下に示した構造を表している。

【0058】

【外14】



【0059】

【表1】

第1表

No.	M	n	R ₁	R ₂		X ₁	X ₂	X ₃
(1)	Ir	3	H	H	Pr	H	H	—
(2)	Ir	3	H	CH ₃	Pr	H	H	—
(3)	Ir	3	H	CH ₃	Pr	OCH ₃	H	—
(4)	Ir	3	H	CH ₃	Pr	H	CF ₃	—
(5)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	Pr	H	H	—
(6)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	Pr	H	OCH ₂ C≡CCH ₃	—
(7)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	Pr	C ₃ F ₇	H	—
(8)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Pr	H	H	—
(9)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Pr	H	CF ₃	—
(10)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Pr	H	Cl	—
(11)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Pr	CF ₃	H	—
(12)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Pr	CF ₃	CF ₃	—
(13)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	H	—
(14)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	OCH ₃	H	—
(15)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	CF ₃	—
(16)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	OCH ₂ H ₉	H	—
(17)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	NO ₂	H	—
(18)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	CF ₃	H	—
(19)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	CF ₃	CF ₃	—
(20)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	OCH(CH ₃) ₂	—
(21)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	C ₅ F ₁₁	—
(22)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	Si(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉	—
(23)	Ir	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	H	H	—
(24)	Ir	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	OCH ₃	H	—
(25)	Ir	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	H	—
(26)	Ir	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	H	Br	—
(27)	Ir	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	H	COCH ₃	—
(28)	Ir	3	H	C ₆ H ₁₃	Pr	H	CF ₃	—
(29)	Ir	3	H	C ₆ H ₁₃	Pr	H	NO ₂	—
(30)	Ir	3	H	C ₇ H ₁₅	Pr	H	H	—
(31)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	Pr	H	H	—

【0060】

【表2】

第1表つづき

(32)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	Pr	H	C1	—
(33)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	Pr	OC ₈ H ₁₇	H	—
(34)	Ir	3	H	C ₁₅ H ₂₁	Pr	H	H	—
(35)	Ir	3	H	C ₂₀ H ₄₁	Pr	H	H	—
(36)	Ir	3	H	CH ₃ O(CH ₂) ₆	Pr	H	H	—
(37)	Ir	3	H	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH(CH ₂) ₄	Pr	H	H	—
(38)	Ir	3	H	C ₂ H ₅ C≡C(CH ₂) ₃	Pr	H	H	—
(39)	Ir	3	H	CH ₃ CH=CH(CH ₂) ₇	Pr	H	H	—
(40)	Ir	3	H	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₃	Pr	H	H	—
(41)	Ir	3	H	C ₃ H ₇ O(CH ₃)CHCH ₂ O(CH ₂) ₂	Pr	H	H	—
(42)	Ir	3	H	CH ₃ S(CH ₂) ₆	Pr	H	H	—
(43)	Ir	3	H	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₆	Pr	H	CF ₃	—
(44)	Ir	3	H	C ₃ F ₇ CH ₂ O(CH ₂) ₂	Pr	H	H	—
(45)	Ir	3	H	CH ₃ COO(CH ₂) ₄	Pr	H	H	—
(46)	Ir	3	CH ₃	H	Pr	H	H	—
(47)	Ir	3	CH ₃	C ₃ H ₇	Pr	H	H	—
(48)	Ir	3	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Pr	H	H	—
(49)	Ir	3	C ₅ H ₁₁ O(CH ₂) ₃	C ₈ H ₁₇	Pr	H	H	—
(50)	Ir	3	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₆	H	Pr	H	H	—
(51)	Ir	3	H	H	Q	H	H	H
(52)	Ir	3	H	CH ₃	Q	H	H	H
(53)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Q	H	H	H
(54)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Q	H	H	OCH ₃
(55)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	Q	H	H	C1
(56)	Ir	3	C ₅ H ₁₁	C ₁₂ H ₂₅	Q	H	H	H
(57)	Ir	3	H	H	Iz	H	H	OC ₈ H ₁₇
(58)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Iz	H	H	H
(59)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pz	H	SC ₂ H ₅	H
(60)	Ir	3	H	C ₉ H ₁₉	Pz	H	H	H
(61)	Ir	3	H	H	Bz	H	H	OCH(CH ₃) ₂
(62)	Ir	3	H	CH ₃	Bz	H	H	H
(63)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Bz	H	H	H
(64)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Bz	H	H	H

【0061】

【表3】

第1表つづき

(65)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Bz	C1	H	H
(66)	Ir	3	H	C ₁₀ H ₂₁	Bz	H	OC≡CC ₄ H ₉	H
(67)	Ir	3	CH ₃	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₈	Bz	H	H	H
(68)	Ir	3	C ₃ H ₇ O(CH ₂) ₅	H	Bz	H	H	H
(69)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Bo	H	H	COCH ₃
(70)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Bo	H	H	H
(71)	Ir	3	H	C ₆ H ₁₃	Bo	H	H	H
(72)	Ir	3	H	C ₇ H ₁₅	Bo	H	H	H
(73)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	Bo	H	H	C ₁₂ H ₂₅
(74)	Ir	3	H	C ₁₃ H ₂₇	Bo	H	Si(CH ₃) ₃	H
(75)	Ir	3	H	C ₃ H ₇ O(CH ₃)CHCH ₂ O(CH ₂) ₂	Bo	H	H	OCH ₂ C ₄ F ₉
(76)	Ir	3	C ₆ H ₁₁	H	Bo	H	H	H
(77)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	Bi	H	H	H
(78)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Bi	H	H	OCH ₃
(79)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	Bi	H	H	Br
(80)	Ir	3	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	Bi	H	H	H
(81)	Pt	2	H	H	Pr	H	H	—
(82)	Pt	2	H	C ₂ H ₅	Pr	H	H	—
(83)	Pt	2	H	C ₄ H ₉	Pr	H	H	—
(84)	Pt	2	H	C ₄ H ₉	Pr	H	CF ₃	—
(85)	Pt	2	H	C ₅ H ₁₁	Pr	H	H	—
(86)	Pt	2	H	C ₈ H ₁₃	Pr	H	NO ₂	—
(87)	Pt	2	H	C ₇ H ₁₅	Pr	H	H	—
(88)	Pt	2	H	C ₈ H ₁₇	Pr	H	H	—
(89)	Pt	2	H	C ₁₀ H ₂₁	Pr	OCH ₃	H	—
(90)	Pt	2	H	C ₁₄ H ₂₉	Pr	H	Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	—
(91)	Pt	2	H	C ₂₀ H ₄₁	Pr	H	H	—
(92)	Pt	2	H	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH(CH ₂) ₄	Pr	H	H	—
(93)	Pt	2	H	C ₂ H ₅ C≡C(CH ₂) ₃	Pr	H	H	—
(94)	Pt	2	CH ₃	H	Pr	CF ₃	H	—
(95)	Pt	2	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₈	C ₃ H ₇	Pr	H	H	—
(96)	Pt	2	H	C ₄ H ₉	Q	H	H	H
(97)	Pt	2	H	CH ₃ S(CH ₂) ₆	Q	H	H	OCH ₃

【0062】

【表4】

第1表つづき

(98)	Pt	2	C ₅ H ₁₁	H	Iz	H	H	H
(99)	Pt	2	H	C ₆ H ₁₃	Pz	H	H	H
(100)	Pt	2	H	C ₆ H ₁₇	Bz	H	H	H
(101)	Pt	2	H	C ₁₂ H ₂₅	Bz	H	H	OCH(CH ₃) ₂
(102)	Pt	2	H	C ₄ H ₉	Bo	H	H	H
(103)	Pt	2	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	Bo	H	OCH ₂ CH=CH ₂	H
(104)	Pt	2	H	C ₉ H ₁₉	Bi	H	H	H
(105)	Rh	3	H	H	Pr	H	H	—
(106)	Rh	3	H	CH ₃	Pr	H	CF ₃	—
(107)	Rh	3	H	C ₂ H ₅	Pr	H	H	—
(108)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	H	—
(109)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	OCH ₃	H	—
(110)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	CF ₃	—
(111)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	OC ₄ H ₉	H	—
(112)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	Cl	—
(113)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	CF ₃	CF ₃	—
(114)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	NO ₂	—
(115)	Rh	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	CF ₃	CF ₃	—
(116)	Rh	3	H	C ₆ H ₁₃	Pr	H	H	—
(117)	Rh	3	H	C ₆ H ₁₃	Pr	CF ₃	H	—
(118)	Rh	3	H	C ₇ H ₁₅	Pr	H	OCH(CH ₃) ₂	—
(119)	Rh	3	H	C ₈ H ₁₇	Pr	H	H	—
(120)	Rh	3	H	C ₁₀ H ₂₁	Pr	H	C ₅ F ₁₁	—
(121)	Rh	3	H	C ₁₄ H ₂₉	Pr	Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	H	—
(122)	Rh	3	H	C ₂₀ H ₄₁	Pr	H	H	—
(123)	Rh	3	H	CH ₃ O(CH ₂) ₈	Pr	H	H	—
(124)	Rh	3	H	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH(CH ₂) ₄	Pr	H	H	—
(125)	Rh	3	H	C ₂ H ₅ C≡C(CH ₂) ₃	Pr	H	H	—
(126)	Rh	3	H	CH ₃ CH=CH(CH ₂) ₇	Pr	H	H	—
(127)	Rh	3	H	C ₃ H ₇ O(CH ₃)CHCH ₂ O(CH ₂) ₂	Pr	H	Cl	—
(128)	Rh	3	H	CH ₃ S(CH ₂) ₈	Pr	H	H	—
(129)	Rh	3	H	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₈	Pr	H	H	—
(130)	Rh	3	H	C ₃ F ₇ CH ₂ O(CH ₂) ₂	Pr	H	H	—

【0063】

【表5】

第1表つづき

(131)	Rh	3	H	CH ₃ COO(CH ₂) ₄	Pr	H	H	—
(132)	Rh	3	CH ₃	C ₃ H ₇	Pr	H	H	—
(133)	Rh	3	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Pr	H	H	—
(134)	Rh	3	C ₃ H ₇ O(CH ₂) ₅	H	Pr	H	H	—
(135)	Rh	3	H	CH ₃	Q	H	H	H
(136)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Q	H	H	OCH ₃
(137)	Rh	3	H	C ₈ H ₁₇	Q	H	H	H
(138)	Rh	3	C ₅ H ₁₁	C ₁₂ H ₂₅	Q	H	H	C ₁
(139)	Rh	3	H	C ₈ H ₁₇	Iz	H	H	H
(140)	Rh	3	H	C ₁₀ H ₂₁	Iz	H	H	OC ₆ H ₁₃
(141)	Rh	3	H	C ₈ H ₁₃	Pz	H	H	H
(142)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pz	H	SC ₂ H ₅	H
(143)	Rh	3	H	H	Bz	H	H	H
(144)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Bz	H	H	OCH(CH ₃) ₂
(145)	Rh	3	H	C ₇ H ₁₅	Bz	H	O(CH ₂) ₆ C ₂ F ₅	H
(146)	Rh	3	C ₅ H ₁₁ O(CH ₂) ₃	H	Bz	H	H	H
(147)	Rh	3	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₆	C ₁₂ H ₂₅	Bz	H	H	H
(148)	Rh	3	H	C ₃ H ₇	Bo	H	H	COCH ₃
(149)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Bo	H	H	C ₁₂ H ₂₅
(150)	Rh	3	H	C ₈ H ₁₇	Bo	H	Si(CH ₃) ₃	H
(151)	Rh	3	CH ₃	C ₁₃ H ₂₇	Bo	H	H	H
(152)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Bi	H	OCH ₃	H
(153)	Pd	2	H	C ₃ H ₇	Pr	H	H	—
(154)	Pd	2	H	C ₄ H ₉	Pr	H	H	—
(155)	Pd	2	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	Pr	H	H	—
(156)	Pd	2	C ₃ H ₇ O(CH ₂) ₅	C ₂ H ₅	Pr	H	CF ₃	—
(157)	Pd	2	H	C ₈ H ₁₃	Q	H	H	H
(158)	Pd	2	C ₃ F ₇ (CH ₂) ₄	CH ₃	Pz	CH ₃	H	H
(159)	Pd	2	H	C ₈ H ₁₇	Bz	H	H	OCH ₂ C≡CCH ₃
(160)	Pd	2	H	C ₂₀ H ₄₁	Bo	H	H	H
(161)	Pd	2	CH ₃	H	Bi	H	H	H

【0064】

【0065】

【実施例】

(実施例1～12、比較例1)

本発明に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

上記実施例で得た化合物を用いて、図1(b)に示す有機層が3層の有機発光素子を作成し、素子特性を計測した。

【0066】

透明基板15として無アルカリガラス基板を用い、この上に透明電極14として100nmの酸化インジウム(ITO)をスパッタ法にて形成し、パターニングした。

【0067】

この上にホール輸送層13として、前記構造式で表される α -NPDを、1.0-4Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着法にて膜厚40nm形成した。その上に実施例の金属配位化合物を前記CBPと重量比が5%になるように共蒸着を行った。さらに電子輸送層として前記Alq3を30nm蒸着した。この上に金属電極層11の下引き層として、AlLi合金(Li含有量1.8重量%)15nm配置した。さらに金属電極11として、100nmの膜厚のアルミニウムAl膜を蒸着し、透明電極14と対向する電極面積が 3mm^2 になる形状でパターニングした。

【0068】

有機発光素子の特性は室温にて、電流電圧特性をヒューレットパッカード社製の微小電流計4140Bで測定し、また発光輝度をトプコン社製BM7で測定した。本実施例の化合物を用いた素子は良好な整流性を示した。ITO側を陽極にAl側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるよう電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は70mA/cm²とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は80から210cd/m²であった。

【0069】

素子寿命を計るために、以下の実施例及び比較例の素子を作成し、室温で実際

に駆動して、その輝度劣化を測定した。駆動波形は図3で示す波形を印加し、発光輝度の経時変化を測定した。素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャンバーから取り出し後、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

【0070】

比較例1では従来の発光材料として上記文献2に記載されているIr(ppy)3を用いた。

【0071】

各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果を第2表に示す。従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定性に由來した耐久性の高い素子が可能になる。

【0072】

【表6】

第2表

実施例No.	発光材料No.	輝度半減時間(時間)
1	(5)	650
2	(13)	950
3	(15)	750
4	(55)	800
5	(57)	700
6	(66)	700
7	(73)	600
8	(78)	750
9	(89)	550
10	(110)	800
11	(130)	550
12	(145)	500
比較例 1	Ir(ppy) 3	350

(実施例13)

次の手順で図2に示す単純マトリクス型有機EL素子を作成した。

【0073】

縦75mm、横75mm、厚さ1.1mmのガラス基板21上に透明電極22(陽極側)として約100nm厚のITO膜をスパッタ法にて形成後、単純マトリクス電極としてLINE/SPACE=100μm/40μmの間隔で100ラインをパターニングした。次に実施例1と同じ有機材料を用いて、同様の条件で3層からなる有機化合物層23を作成した。

【0074】

続いて、マスク蒸着にて、LINE/SPACE = 100 μm / 40 μmで100ラインの金属電極をITO電極22に直交するように真空度 2.7×10^{-3} Pa (2×10^{-5} Torr) の条件下で真空蒸着法にて成膜した。金属電極(陰極24)はAl-Li合金(Li: 1.3 wt%)を膜厚10 nm、つづいてAl-Li層上にAlを150 nmで形成した。

【0075】

この100 × 100の単純マトリクス型有機EL素子を窒素雰囲気で満たしたグローブボックス中にて図3のような10 Vの走査信号、±3 Vの情報信号によって、7 Vから13 Vの間で、単純マトリクス駆動をおこなった。フレーム周波数30 Hzでインターレス駆動したところ、滑らかな動画像が確認できた。

【0076】

本発明で示した高効率な発光素子は、画像表示装置としては、省エネルギーと高視認性を備えた軽量なフラットパネルディスプレイが可能となる。またプリンター用の光源としては、本発明の発光素子をライン状に形成し、感光ドラムに近接して置き、各素子を独立して駆動し、感光ドラムに所望の露光を行う、ラインシャッターとして利用可能である。一方照明装置や液晶表示装置のバックライトへの利用は、省エネルギー効果が期待できる。また画像表示素子への別の応用では、先に述べたXYマトリックス配線に変えて、薄膜トランジスタ(TFT)を備えたアクティブマトリクス方式画像表示素子が特に有用である。

【0077】

【発明の効果】

以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、環状アルケン基と環Aの組み合わせにより発光波長を調節することができ、有機EL素子の発光材料として適している。

【0078】

その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。また、本発明の発光素子は表示素子としても優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の発光素子の一例を示す図である。

【図2】

実施例13の単純マトリクス型有機EL素子を示す図である。

【図3】

実施例13の駆動信号を示す図である。

【符号の説明】

1 1 金属電極

1 2 発光層

1 3 ホール輸送層

1 4 透明電極

1 5 透明基板

1 6 電子輸送層

1 7 励起子拡散防止層

2 1 ガラス基板

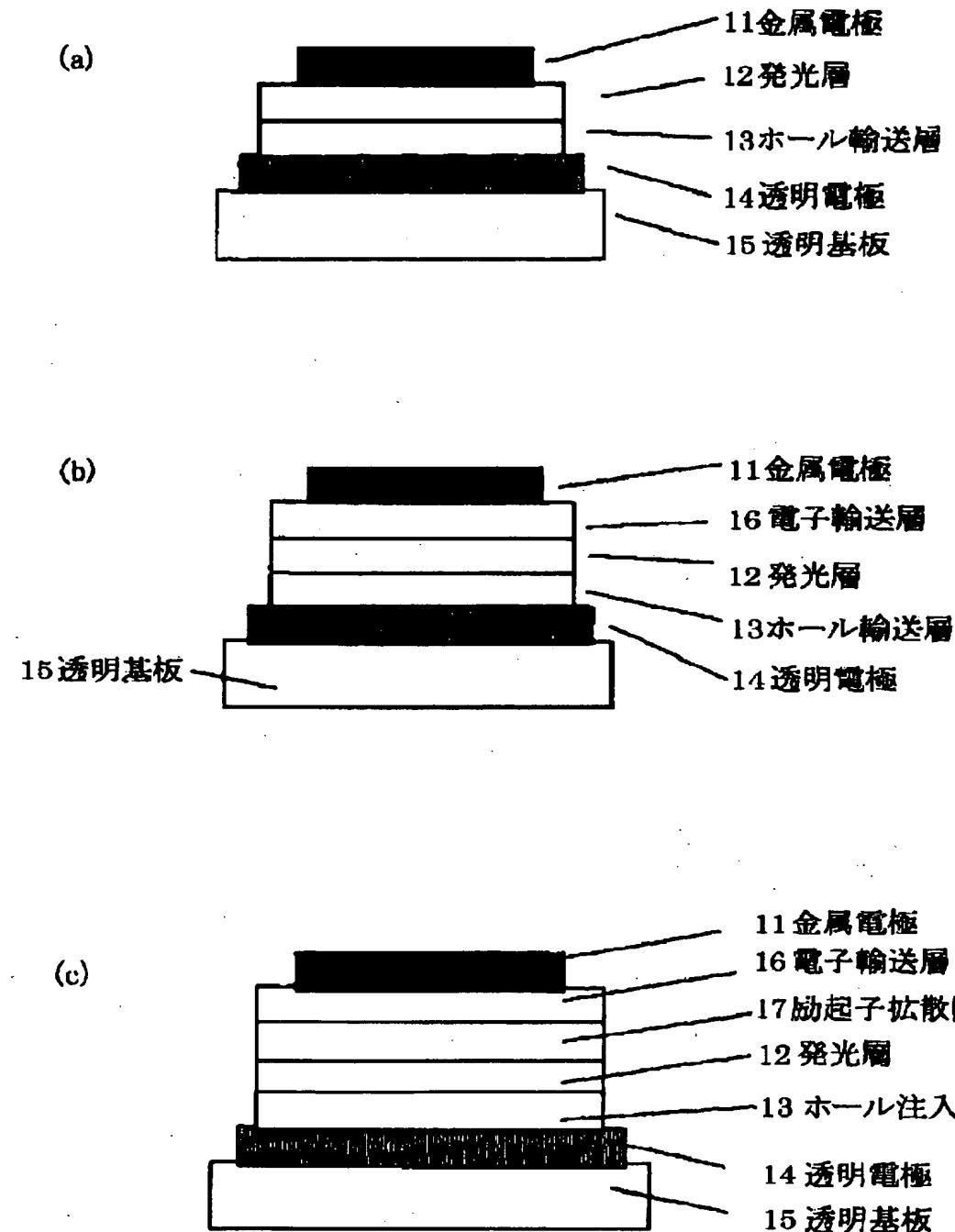
2 2 ITO電極（透明電極）

2 3 有機化合物層

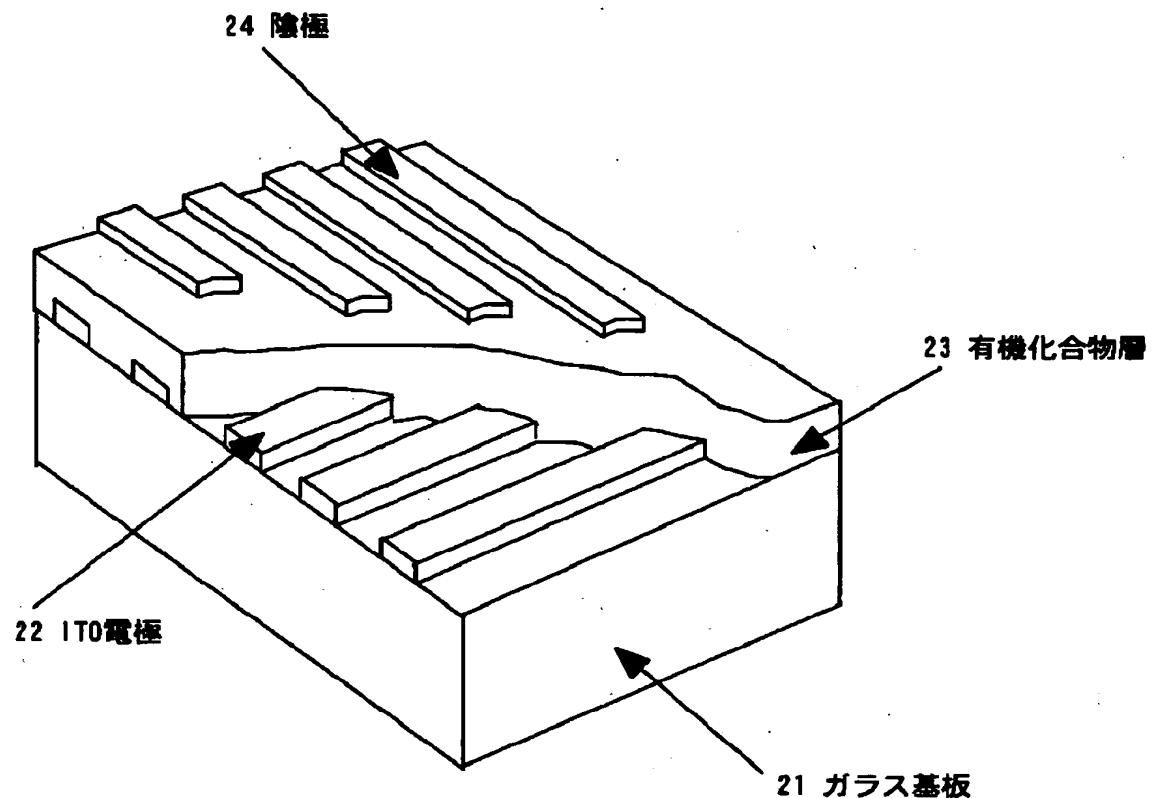
2 4 陰極

【書類名】 図面

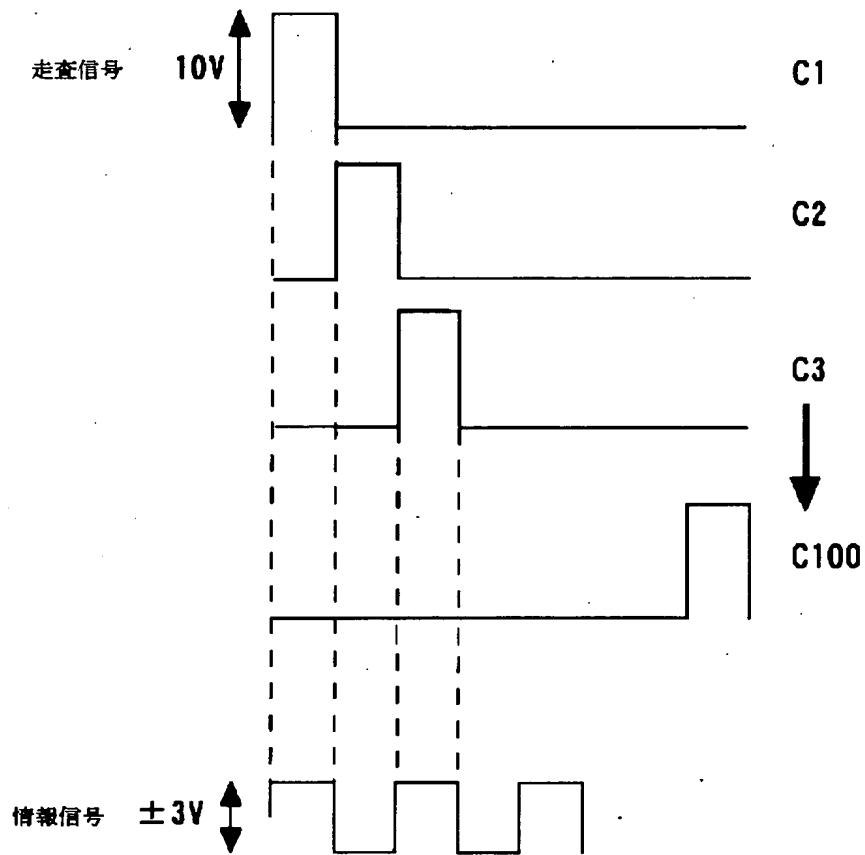
【図1】



【図2】



【図3】



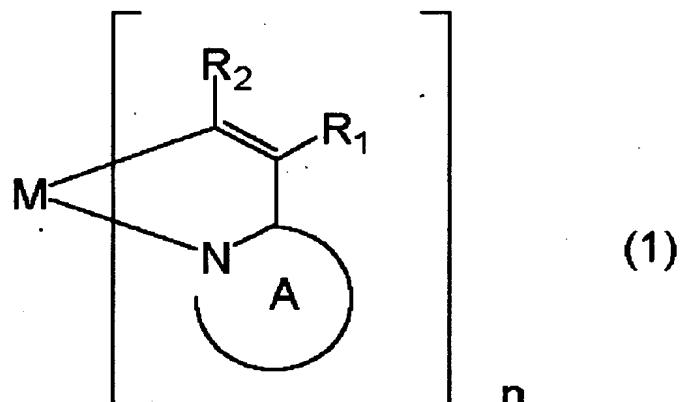
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【外1】



【選択図】

図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-344549
受付番号	50101657659
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成13年11月14日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100090538
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン 株式会社内
【氏名又は名称】	西山 恵三
【選任した代理人】	
【識別番号】	100096965
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン 株式会社内
【氏名又は名称】	内尾 裕一

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社